



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM VLASTNOSTÍ TIŠTĚNÝCH TENKÝCH VRSTEV GRAFENU

STUDY OF THE PROPERTIES OF PRINTED GRAPHENE THIN FILMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Zdražil

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0998/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Lukáš Zdražil	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)	
Vedoucí práce	prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Studium vlastností tištěných tenkých vrstev grafenu

Zadání bakalářské práce:

1. Proveďte rešerši na téma syntéza organických materiálů na bázi grafenu, příprava tenkých vrstev materiálůvým tiskem a studium jejich elektrických a dielektrických vlastností.
2. Připravte tenké vrstvy grafenu materiálůvým tiskem, proměřte jejich elektrické a dielektrické vlastnosti.
3. Interpretujte naměřené výsledky a diskutujte je s ohledem na využití ve fotovoltaických člancích.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lukáš Zdražil
Student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce je zaměřena na studium tenkých vrstev grafénu, které mohou být využity jako součásti fotovoltaických článků. Tenké vrstvy jsou připravovány materiálovým tiskem a následně charakterizovány pomocí optické mikroskopie a UV-VIS. Na připravených vzorcích byly proměřeny volt-ampérové charakteristiky a impedanční spektra a interpretovány jejich výsledky.

ABSTRACT

The work is focused on the study of thin layers of graphene, which can be used as the part of photovoltaic cells. Thin layers are prepared by material print and subsequently characterized by optic microscopy and UV-VIS. Prepared samples were measured volt - ampere characteristics and impedance spectrum, and interpreted the results.

KLÍČOVÁ SLOVA

Grafén, metody nanášení, materiálový tisk, UV-VIS, VA charakteristiky, impedanční spektroskopie

KEYWORDS

Graphene, deposition methods, material print, UV-VIS, VA characteristics, impedance spectroscopy

ZDRAŽIL, L. *Studium vlastností tištěných tenkých vrstev grafenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 35 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za jeho vedení, odborné rady a trpělivost při sepsávání této práce.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Materiály na bázi uhlíku.....	7
2.2	Syntéza organických materiálů na bázi grafénu.....	8
2.2.1	Mechanické separační metody.....	8
2.2.2	Organická syntéza.....	8
2.2.3	Metody fyziky povrchů.....	8
2.2.4	Chemická depozice z plynné fáze.....	9
2.2.5	Pulsní laserová depozice.....	9
2.2.6	Obloukový výboj	10
2.3	Vlastnosti a úprava již existujících 2D krystalů.....	10
2.4	Elektrické vlastnosti grafénu.....	10
2.5	Dielektrické vlastnosti polovodičů.....	11
2.6	Grafén jako transparentní vodivý povlak.....	13
2.7	Způsoby přípravy tenkých vrstev	13
2.7.1	Nanášení kapek	13
2.7.2	Rotační nanášení	14
2.7.3	Materiálový tisk	14
2.7.4	Čepelové nanášení	15
2.7.5	Elektroforetické nanášení	15
2.7.6	Vakuové napařování	16
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	17
3.1	Příprava vzorku	17
3.1.1	Předtiskové přípravy	17
3.1.2	Tisk vrstev	17
3.1.3	Potiskové úpravy	18
3.2	Základní charakterizace	19
3.2.1	Optická mikroskopie.....	19
3.2.2	UV-VIS.....	20
3.3	Měření stejnosměrných charakteristik	20
3.4	Měření střídavých charakteristik.....	21
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	22
4.1.1	Základní charakterizace	22
4.1.2	Měření stejnosměrných charakteristik.....	24
4.1.3	Měření střídavých charakteristik	27
5	ZÁVĚR.....	31
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	32
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	35

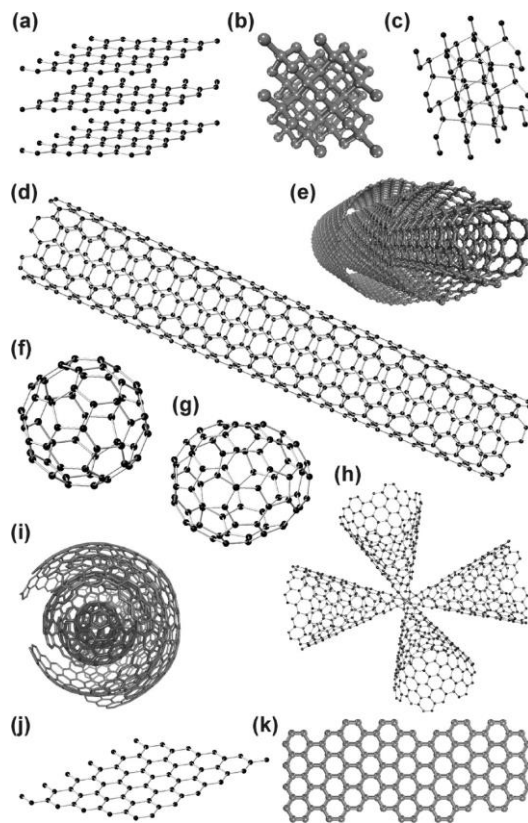
1 ÚVOD

Neustálým vývojem technologií je stále více kladen důraz na materiály, ze kterých jsou jednotlivé součástky vyrobeny. Zejména na jejich velikost, vlastnosti a dostupnost. V budoucnu by mohly být anorganické komponenty nahrazeny komponentami organickými. Dvoudimenzionální forma uhlíku, grafén, nabízí zajímavé možnosti a různé uplatnění organických sloučenin. Tento pozoruhodný materiál vykazuje velmi zvláštní vlastnosti jako například neobvyklou pevnost, grafén je dokonce označován jako nejpevnější známý materiál. Dále vodivost, která je srovnatelná s vodivostí supravodičů, nebo poměrně vysoká absorpce světla. Všechny zmíněné vlastnosti by mohly být využity v nejrozličnějších odvětvích průmyslu, zejména v elektronice a optoelektronice. Tenké vrstvy organických materiálů byly již nyní přizpůsobeny ekonomické a ekologické výrobě, jako je například rotační nanášení nebo kontinuální materiálový tisk, který je schopen nanášet materiál na větší plochy. V současnosti anorganické fotovoltaické články převyšují systémy na bázi organických sloučenin jak účinností, tak cenou. Uhlík je na zemi ovšem velmi hojně zastoupen a proto má vysoký potenciál. Výzkumem a zlepšováním technologií by se v budoucnu mohlo více využít vlastností, které nám nabízí. Účinnost by mohla růst prudce nahoru, zatímco cena organických elektronických součástek rapidně klesat.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Materiály na bázi uhlíku

Uhlík je základním prvkem všech organismů a je to stavební kámen veškeré organické chemie. V přírodě se uhlík vyskytuje ve dvou základních formách a to jako grafit a diamant. S postupným vývojem znalostí, zejména v oblasti nanotechnologií se ukázalo, že právě uhlík má řadu využitelných vlastností, které jsou stále předmětem výzkumu. Byly objeveny různé struktury uhlíkatých nanomateriálů (*obr. 1*). Nula-dimenzionální fullereny nebo kvantové tečky. Jedno-dimenzionální uhlíkaté nanotrubičky a dvoudimenzionální grafén [1]. Cílem této práce je příprava tenkých vrstev materiálůvým tiskem, bude tedy zaměřena na dvourozměrnou strukturu uhlíku. Grafén je velmi často interpretován jako nejtenší a nejpevnější materiál na světě. Je tvořen sítí hexagonálních uhlíků v sp^2 hybridním stavu. Grafén byl nejprve izolován v roce 2004 a v roce 2010 za něj byla udělena Nobelova cena za fyziku. Vykazuje velmi zajímavé elektrické vlastnosti. Samotná, jednoatomární vrstva má velmi dobrou vodivost a efektivní hmotnost elektronů klesá k nule. Elektrony v tomto 2D uspořádání dokonce vykazují nejvyšší možnou mobilitu ze všech materiálů. Přidáme-li ovšem druhou vrstvu grafénu, vznikne nám dvouatomární systém, který se chová jako polovodič s krátkou šířkou zakázaného pásu. Elektrické a fotoelektrické vlastnosti grafénu je možno měnit pomocí takzvaných dopantů. Dopanty jsou v malém množství záměrně přidávané nečistoty, které ovlivňují fyzikální i chemické vlastnosti krystalické mřížky [2], [3].



Obr. 1 Různé formy uhlíku: (a) grafit; (b) diamant; (c) lonsdaleit; (d) jednostěnná nanotrubička; (e) více stěnná nanotrubička; (f) Fulleren C₆₀; (g) Fulleren C₇₀; (i) cibulovitý uhlík; (j) grafén; (k) uhlíkaté nanostužky [1]

2.2 Syntéza organických materiálů na bázi grafénu

Syntéza grafénu může poměrně rozmanitá. Obsahuje jednoduché mechanické přípravy jako je třeba psaní tužkou nebo oddělování vrstev pomocí kusu izolepy přes náročné organické syntézy až po sofistikované fyzikální metody.

2.2.1 Mechanické separační metody

Nejjednodušší metodou je izolování jednotlivých vrstev z trojrozměrného krystalu grafitu. Grafit jako celek je složen z velkého množství jednoatomárních rovin, které lze od sebe oddělit. Tento proces se nazývá exfoliace a může být prováděn i za laboratorních teplot. Pod exfoliací si můžeme představit psaní klasickou tužkou. Vlivem mechanického tření dochází k separaci vrstev od celku. Problémem pro výzkumu grafénu je, že izolovaný materiál dosahuje tloušťky kolem dvaceti monovrstev. Takový systém vykazuje vlastnosti velmi podobné objemovému grafitu nikoliv jednoatomárního grafénu. Pro dosažení tloušťky vrstvy přijatelné pro konvenční studium vlastností byla použita metoda zvaná mikromechanické štípání neboli metoda izolepy (*obr. 2*). Vrchní vrstva krystalu grafitu je sejmuta pomocí lepicí pásky, která je pak přiložena k substrátu. Jestliže je adheze spodní grafénové vrstvy k substrátu větší než adheze mezi jednotlivými vrstvami grafénu, lze grafénovou vrstvu převést na substrát [4].



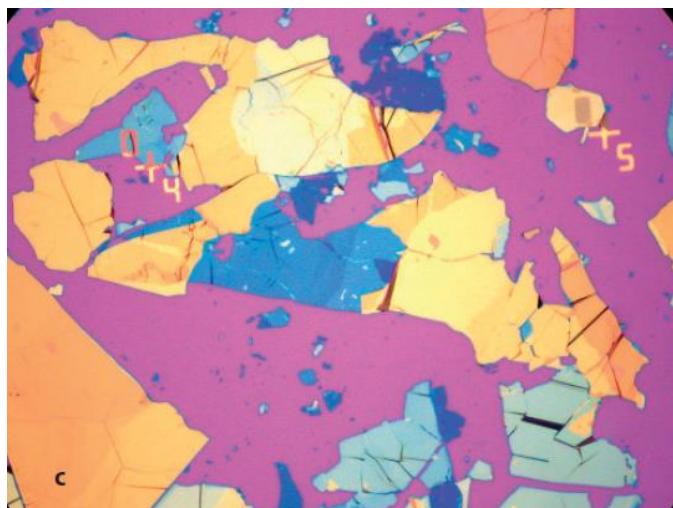
Obr. 2 Mechanické strhávání vrstev z grafitu [4]

2.2.2 Organická syntéza

Druhá možnost je oxidace grafitu Hummersovou metodou a následnou redukcí. Grafit se disperguje v několika mililitrech kyseliny sírové a vzniklá směs se zchladí na teplotu kolem jednoho stupně Celsia. Následuje přidavek manganistanu draselného a dusičnanu sodného. Směs se udržuje při teplotě přibližně nula stupňů Celsia po dobu devadesáti minut. Oxidací grafitu vznikne grafén oxid. Ke snížení počtu kyslíkatých derivátů v materiálu se využívá redukce pomocí hydrazin hydrátu [5].

2.2.3 Metody fyziky povrchů

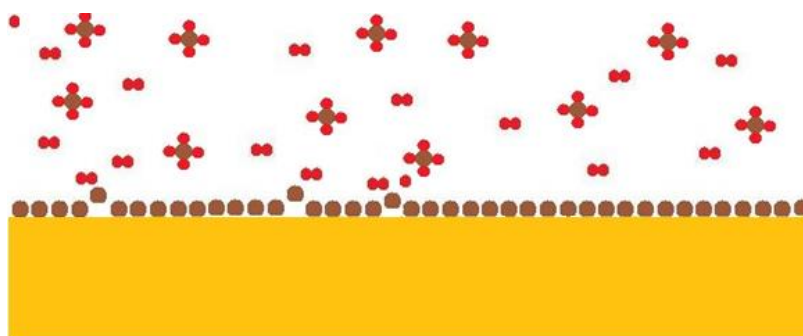
Další možností jak připravit grafén, je metodami fyziky povrchů. Jedná se o přípravy velmi kvalitních grafénových vrstev. Hovoříme hlavně o metodách katalytického krakování uhlovodíků nebo precipitace rozpuštěného karbonu na kovovém povrchu. Další možností může být grafitizace nadbytečných atomů uhlíku po sublimaci křemíku z povrchu karbidu křemíku (*obr. 3*), [4].



Obr. 3 Tenké grafické šupinky na SiO_2 [6]

2.2.4 Chemická depozice z plynné fáze

Při metodě CVD je kovový substrát (většinou měděný) uložen do pece, kde se rozežře na teplotu kolem $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. Po zahřátí je do pece vpuštěn vodík a methan. Vodík katalyzuje reakci mezi methanem a povrchem kovu. To způsobuje adsorpci atomů uhlíku na povrchu kovového substrátu (obr. 4). Pec se následně prudce ochladí, aby nedošlo k shlukování vrstev uhlíku do struktury grafitu. Po prudkém ochlazení nanesená vrstva uhlíku krystalizuje na povrchu kovu v souvislou vrstvu grafénu [8].



Obr. 4 Vznik vrstvy grafénu na měděném povrchu metodou CVD [9]

2.2.5 Pulsní laserová depozice

PLD je metoda přípravy tenkých vrstev, která využívá vysoce energetický laserový paprsek. Ten bombarduje jedno nebo více míst ve vakuu. V oblasti dopadu laseru dochází k přechodu z pevné látky do plynné fáze a ta je následně zachycena na substrát. Tato růstová technika byla poprvé použita Smithem a Turnerem v roce 1965 při výrobě polovodičových a dielektrických tenkých vrstev. Metoda byla v průběhu doby vylepšena a optimalizována a je používána například k výrobě tenkých vrstev organických polymerů. Při konvenční přípravě tenkých vrstev grafénu se využívá nanášení na 300 nm tlustou vrstvu SiO_2 , [10].

2.2.6 Obloukový výboj

Metoda obloukového výboje byla poprvé použita v roce 1990 Krastchmerem a Hoffmanem při syntéze fullerenu C_{60} . V posledních dvaceti letech je hojně využívána při přípravě nanomateriálů na bázi uhlíku. Samotné zařízení se skládá ze dvou elektrod a ocelové komory chlazené vodou. Katoda i anoda je složena z čistého grafitu a proud je při výbojovém procesu nastaven na 100 - 150 A. Pracovní atmosféru mohou tvořit různé plyny například vodík, amoniak, helium a vzduch. Jakmile jsou elektrody přiblíženy k sobě, začne probíhat obloukový výboj za vzniku plasmy. Při samotném procesu materiál anody postupně ubývá. Důležité je, aby vzdálenost mezi jednotlivými elektrodami zůstala konstantní (1-2 mm). Neměnná vzdálenost je zajištěna rotací katody. Po skončení výboje jsou saze za okolních podmínek sesbírány. Touto metodou se dá získat velmi čistý B- a N-dopovaný grafén [11].

2.3 Vlastnosti a úprava již existujících 2D krystalů

Uhlík jako prvek čtvrté hlavní skupiny Mendělejevovy tabulky prvků, má ve své valenční sféře čtyři valenční elektrony. V 2D uspořádání grafénu se každý, jednotlivý uhlík nachází v sp^2 hybridním stavu. To znamená, že na sigma vazbu uhlík – uhlík grafén spotřebuje pouze tři ze čtyř valenčních elektronů. Čtvrtý elektron je připraven tvořit π vazbu. Ta se ovšem, na rozdíl od 3D struktury, nevyskytuje. sp^2 hybridizace tedy zapříčiňuje, že čistý grafén je polokovem a vynikajícím vodičem s nulovým překryvem pásů. Naproti tomu se uhlík v hybridním stavu sp^3 chová jako izolant, to je dáno tvorbou čtyř kovalentních sigma vazeb. Sigma vazba tak vytvoří značnou mezeru, jež zapříčiní vznik zakázaného pásu. Volný elektron v π orbitalu (u sp^2 stavu) pak může být využit k navázání různých chemických sloučenin na kostru grafénu a tím značně ovlivnit jeho chemické i fyzikální vlastnosti. Například navázáním vodíku či fluoru dostaneme izolátory s širokým, zakázaným pásem o výborné krystalografické kvalitě a vysoké stabilitě při normálních teplotách [4]. Kombinací jednotlivých, odlišných vrstev mohou být vytvořeny různorodé heterostrukтуры o požadovaných vlastnostech.

2.4 Elektrické vlastnosti grafénu

Grafén jakožto dvoudimenzionální, jednovrstevný materiál vykazuje velmi zajímavé vlastnosti na elementární úrovni. Jednou z nich je nejvyšší naměřená pohyblivost elektronů vůbec ($200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Rychlost elektronů se pohybuje v řádech 10^6 m/s . Důsledkem tak vysokých rychlostí je uplatnění relativistických efektů. Správný popis poskytuje Diracova rovnice. Druhá zajímavá skutečnost je, že elektrony se chovají jako nehmotné částice též zvané jako Diracovy nehmotné fermiony. Fermiony jsou částice s poločíselným spinem, splňují Pauliho vylučovací princip a podléhají Fermiho – Diracovu statistickému rozložení. Patří mezi ně například elektron, proton, neutron a neutrino. Energie elektronu v jednovrstvém grafénu roste lineárně s hybností, což je obvyklé pro částice s nulovou klidovou hmotností [2]. Další zajímavou vlastností je nulový překryv. Valenční a vodivostní pásy se dotýkají ve dvou bodech K a K' Brillouinovy zóny (obr. 5). Abychom mohli definovat bod K a K', musíme nejprve definovat mřížkové vektory mezi jednotlivými uzly. Mřížkové vektory mohou být zapsány takto:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

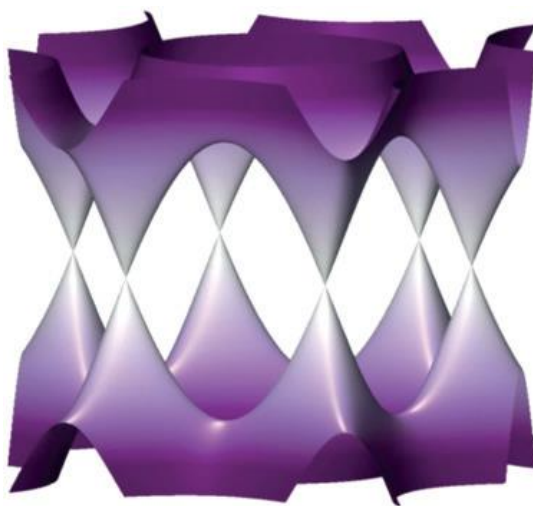
kde a je vzdálenost mezi dvěma uhlíky. Reciproké mřížkové vektory jsou dány:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

Body K a K' jsou rohy Brillouinovy zóny, též nazývány jako Diracovy body. Jejich pozice je dána:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (3)$$

Právě dotyk v bodech K a K' zapříčiňuje hexagonální symetrii krystalické mřížky grafénu. Vodivostní pás se tedy s valenčním protíná v třech bodech K a třech bodech K' . Při dokonalé struktuře dvojrozměrného grafénu se rozhraní vodivostního a valenčního pásu shoduje s Fermiovou hladinou. Změnou Fermiovy energie pak můžeme posouvat Fermiovu hladinu, buď nad rovinu protnutí vodivostního a valenčního pásu (dopování typu n , vzniká elektronová vodivost), nebo pod rovinu protnutí (dopování typu p , vzniká děrová vodivost) [12].



Obr. 5 Elektronová pásová struktura grafénu [4]

2.5 Dielektrické vlastnosti polovodičů

Impedance je důležitá veličina při charakterizaci elektrických obvodů, komponentů a materiálů. Je definována jako celkový odpor při průchodu harmonického střídavého proudu o určité frekvenci.

$$\begin{aligned} u &= u_0 \cdot \sin(\omega t) \\ i &= i_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi) \end{aligned} \quad (4)$$

Převedením těchto vztahů do exponenciálního tvaru můžeme definovat impedanci Z pomocí zobecněného Ohmova zákona

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{u_0 \cdot \exp(j\omega t)}{i_0 \cdot \exp(j(\omega t - \varphi))} = \left| \frac{u_0}{i_0} \right| \cdot \exp(j\varphi), \quad (5)$$

úpravou

$$Z = |Z| \cdot \exp(j\varphi), \quad (6)$$

hodnota impedance je vyjádřena komplexním číslem (obr. 6).

$$Z = R + jX, \quad (7)$$

kde R je rezistance, jde o imaginární číslo a X je reaktance. Absolutní hodnota impedance a fázový posun je dán vztahy

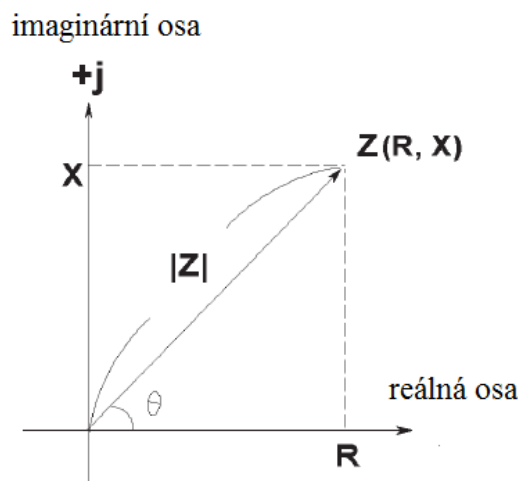
$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}, \varphi = \arctan \frac{X}{R}, \quad (8)$$

kde $R = |Z| \cos \varphi$ a $X = |Z| \sin \varphi$ jsou zobrazeny v rovině komplexních čísel [13].

Pro ideální rezistor platí

$$|Z_R| = R, \quad (9)$$

ze vztahu vyplývá, že ideální rezistor má pouze reálnou složku rezistance a tudíž nezávisí na frekvenci střídavého proudu.



Obr. 6 Vektorové rozložení impedance [13]

Reaktance lze rozdělit na dvě složky. Na indukanci X_L a na kapacitanci X_C . Induktance je reaktance cívky. Ta je závislá na frekvenci střídavého proudu. V ideálním případě je proud zpožděn před napětím o fázový posun 90° podle vztahu

$$|Z_L| = X_L = \omega L = 2\pi fL, \quad (10)$$

kde ω je fázová rychlost, f je frekvence střídavého proudu a L je indukčnost cívky.

Kapacitance je reaktance kondenzátoru. Ta je také závislá na frekvenci střídavého proudu. V ideálním případě je fázový posun mezi proudem a napětím -90° podle vztahu

$$|Z_C| = X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi fC}, \quad (11)$$

kde ω je fázová rychlost, f je frekvence střídavého proudu a C je kapacita kondenzátoru [13].

2.6 Grafén jako transparentní vodivý povlak

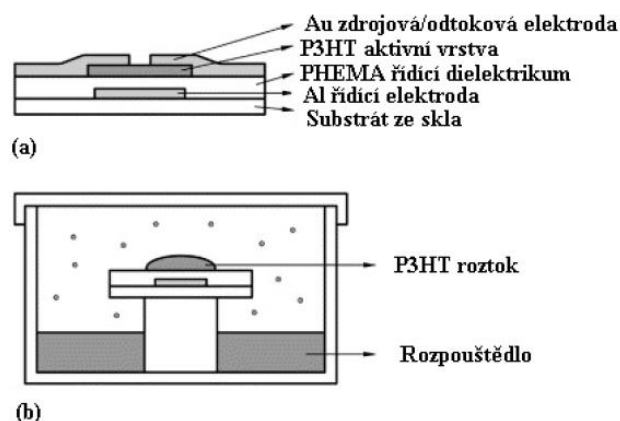
Oblastí, která by měla z dostupnosti grafénu velký prospěch, jsou průhledné vodivé povlaky. Grafén je neobvykle opticky aktivní a jeho monovrstva absorbuje poměrně velkou část (2,3 %) dopadajícího světla, avšak tato hodnota je pořád výrazně menší než typický absorpční koeficient, jakého lze dosáhnout s použitím tradičních průhledných vodivých povlakových materiálů. Ve spojení s nízkou elektrickou rezistivitou, vysokou chemickou stabilitou a mechanickou pevností, dělá tento absorpční koeficient z grafénu lákavý materiál pro optoelektronické součástky. Průhledné vodiče jsou podstatnou částí řady optických součástek od solárních článků ke kapalným krystalům a dotykovým displejům. K těmto účelům se tradičně používají oxidy kovů nebo tenké kovové vrstvy. Stávající technologie jsou však často komplikované (tenké kovové vrstvy například vyžadují antireflexní povlak) a drahé (zhusta se používá ušlechtilých nebo vzácných kovů). Proto se stále hledají nové typy vodivých tenkých vrstev. Kromě toho řada široce používaných kovových oxidů vykazuje nerovnoměrnou absorpci ve viditelném spektru a také se vyznačuje malou chemickou stabilitou; kupříkladu je známo, že hojně používaný oxid india legovaný cínem (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) injikuje do aktivního prostředí ionty kyslíku a india. Grafén žádnou z těchto nevýhod nemá. První prototypy součástek (solární články a displeje z kapalných krystalů), které využívají grafénu jako průhledného vodivého povlaku, byly již vyrobeny [4].

2.7 Způsoby přípravy tenkých vrstev

Tenké vrstvy jsou vrstvy, které dosahují tloušťky od několika nanometrů až po mikrometry. Tenká vrstva bývá nanесena na základní materiál, tak zvaný substrát. Tenké vrstvy mají široké uplatnění v praxi například v energetice, elektrotechnickém průmyslu, strojírenství a neposlední řadě i v medicíně. Tenké vrstvy mohou být nanесeny na substrát pomocí několika metod. Základní dělení je založeno na fyzikálním principu. Metody tedy mohou být rozděleny na elektrochemické, napařovací a metody z roztoku. Mezi základní patří metody z roztoku. Elektrochemické a napařovací postupy jsou považovány za pokročilejší. Mezi způsoby přípravy tenkých vrstev patří materiálový tisk, elektroforetické nanášení, rotační nanášení a nanášení pomocí kapek, tepelné napařování nebo čepelové nanášení.

2.7.1 Nanášení kapek

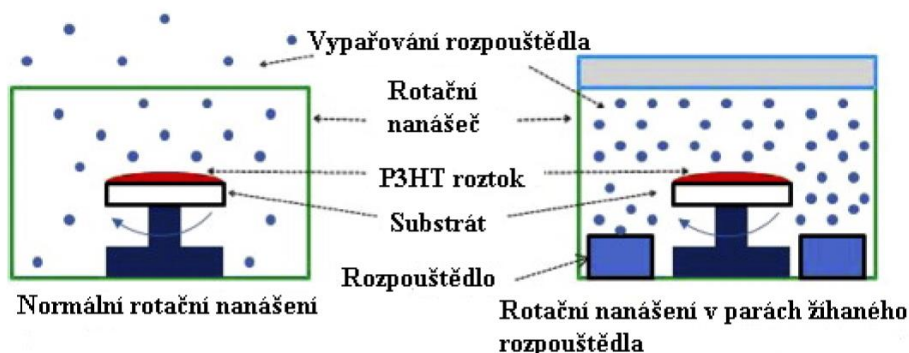
Nanášení kapek (drop casting) je metoda založená na vypařování rozpouštědla z kapky, která je nanášená na substrát (*obr. 7*). Existují dva možné způsoby nanášení kapek. Klasický drop casting a nanášení kapek v parách zahřívání rozpouštědla (solvent vapor assisted drop casting), které kombinuje klasický drop casting a zahřívání par rozpouštědla [14].



Obr. 7 Princip drop castingu [14]

2.7.2 Rotační nanášení

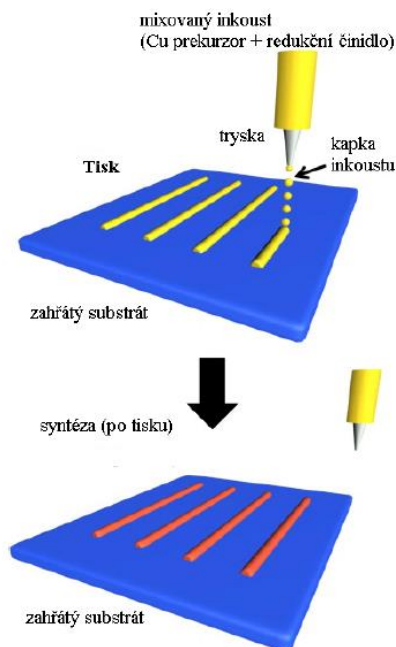
Rotační nanášení (spin coating) je metoda, při které se na podklad nanese roztok napařované látky (obr. 8). Vzorek se poté roztočí. Odstředivá síla vytvoří rovnoměrnou vrstvu, ze které se už v průběhu rotace odpaří rozpouštědlo a vznikne tenká vrstva nanesené látky. Tato metoda je považována za základní a oproti pokročilým spin coatingovým metodám vykazuje nižší krystalinitu. Mezi pokročilé techniky řadíme: žihání par rozpouštědla (solvent vapor annealing) a rotační nanášení v parách žihaného rozpouštědla (solvent vaporassisted spin coating) [15].



Obr. 8 Princip rotačního nanášení [15]

2.7.3 Materiálový tisk

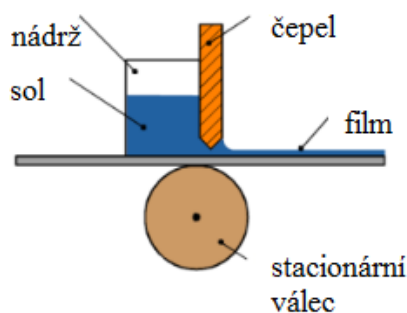
Materiálový tisk (material printing) je metoda, která je založena na nanášení kapek inkoustu z tiskových trysek (obr. 9). Různé druhy materiálového tisku se dělí podle inkoustu, který je používán. Je to konvenční materiálový tisk, tisk pomocí koloidního inkoustu a reaktivní inkoustový tisk. Každá z těchto metod má své výhody a nevýhody. Konvenční materiálový tisk je spolehlivý, ale není schopen vytisknout všechny druhy materiálů, což jsou například kovy. Kovy se tisknou pomocí koloidního inkoustu, který je ovšem drahý a jeho použití je poměrně nespolehlivé. Nespolehlivost spočívá v ucpávání trysky. Třetí a nejlepší variantou je reaktivní inkoustový tisk, při kterém je jako inkoust použita směs prekurzoru tištěné látky a reakčního činidla připravená těsně před tiskem, tištěná látka vzniká přitom až na substrátu chemickou reakcí. [16].



Obr. 9 Průběh materiálového tisku [16]

2.7.4 Čepelové nanášení

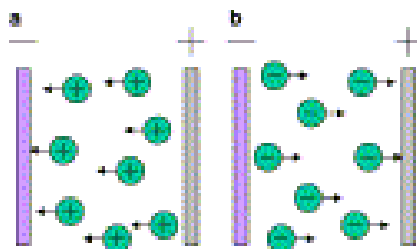
Čepelové nanášení (doctor blade rating) je metoda pro přípravu tenkých vrstev fungující na pohybu nožů přes nepohyblivý substrát nebo stabilních nožů přes pohyblivý substrát (obr. 10). Směs je nanášena na substrát a čepel ji poté rozprostře po celé šíři substrátu. Výhodou této metody je fakt, že dokáže pokrýt plochu až několik metrů čtverečných [18].



obr. 10 Princip čepelového nanášení [17]

2.7.5 Elektroforetické nanášení

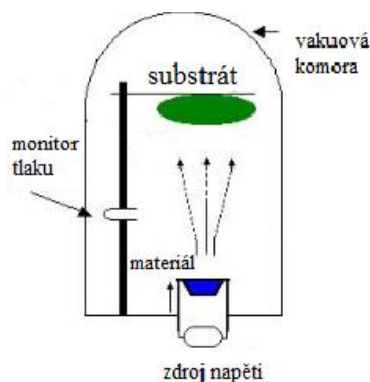
Elektroforetické nanášení (electrophoretic deposition) je koloidní zpracovací technika, která umožňuje vytvářet tenké vrstvy a povlaky na substrátech (obr. 11). Přítomnost elektrického pole rovněž nabízí možnost orientovat anizotropní prášky, které se můžou přizpůsobit struktuře materiálů a nemusí tak být orientovány pouze v jedné rovině. Vrstvy nanesené touto metodou dosahují tloušťky několika mikrometrů [19].



Obr. 11 Elektroforetické nanášení [19]

2.7.6 Vakuové napařování

Napařování neboli (thermal evaporation) je metoda přípravy tenkých vrstev využívající vypařování látky za vyšších teplot následné kondenzace po ochlazení (obr. 12). V praxi tepelné napařování často probíhá za sníženého tlaku. To se například využívá k výrobě hliníkových kontaktů. Značné nevýhody metoda nachází ve vysoké ceně vybavení a malé ploše, na kterou může být nanесena [20].



Obr. 12 Princip tepelného napařování [17]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava vzorku

Příprava vzorků pro měření se skládá ze tří základních částí. Z předtiskové přípravy, samotného materiálového tisku a potiskových úprav. Výsledkem je zapouzdřený vzorek skládající se ze skla, ITO kontaktů, které slouží jako anoda, tenké vrstvy GO, vrstvy DPP (TBFu)₂+PC60BM a vrstvy hliníku, jenž slouží jako katoda. Samotný roztok GO byl zakoupen od firmy Danubia NanoTech. Jedná se o vodní disperzi grafén oxidu o koncentraci 4 mg/ml (*obr. 13*). Pro zajištění dobré smáčivosti pracovního roztoku bylo přidáno na 2 ml GO 1 ml EtOH, 1,2 ml IPA a 1 ml vody.



Obr. 13 Vodní disperze GO (4 mg/ml) od firmy Danubia NanoTech s.r.o [21]

3.1.1 Předtiskové přípravy

Předtiskové úpravy zahrnují důkladné přečištění již použitých vzorků. Celkový proces začíná mechanickým čištěním substrátu a následným umístěním do kádinky s polárním rozpouštědlem, kterým obvykle bývá destilovaná voda. Substrát v kádince se následně nechá čistit v ultrazvukové lázni. Druhá fáze čištění probíhá v nepolárním rozpouštědle (etanol, IPA). Třetí a závěrečnou fází přečištění bývá úprava povrchových vlastností substrátu pomocí tenzidu (Neodisher), který se míchá s destilovanou vodou v poměru 1:1. Čištění v druhé a třetí fázi opět probíhá v ultrazvukové lázni.

3.1.2 Tisk vrstev

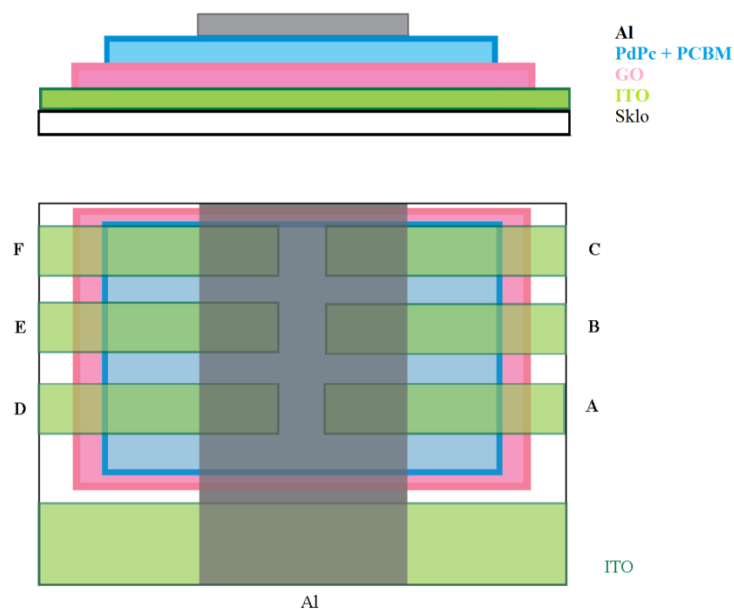
Tisk tenkých vrstev byl proveden na tiskárně Fujifilm Dimatix s 16 tryskami. Vrstvy byly tištěny osmi tryskami ve vakuu při teplotě substrátu 45 °C a laboratorní teplotě roztoku GO. Podmínky tisku pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce (*tabulka 1*).

Tabulka 1: Podmínky tisku pro jednotlivé vzorky

poř. číslo	podložka	spodní elektroda	transportní vrstva pro díry	modifikace	aktivní vrstva DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	horní elektroda	laminace
1	sklo	ITO	GO	2 vrstvy	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
2	sklo	ITO	GO	5 vrstev	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
3	sklo	ITO	GO	10 vrstev	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
4	sklo	ITO	GO	2 vrstvy redukce (UV)	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
5	sklo	ITO	GO	5 vrstev redukce (UV)	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
6	sklo	ITO	GO	10 vrstev redukce (UV)	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
7	sklo	ITO	GO	2 vrstvy redukce chemicky	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
8	sklo	ITO	GO	5 vrstev redukce chemicky	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo
9	sklo	ITO	GO	10 vrstev redukce chemicky	DPP(TBFu) ₂ +PC ₆₀ BM	Al	epoxy + sklo

3.1.3 Potiskové úpravy

Potiskové úpravy obsahují nanesení vrstvy DPP (TBFu)₂+PC₆₀BM, zapouzdření pomocí epoxidu, napařením horních hliníkových elektrod a nakontaktování vzorků pomocí kovových kontaktovacích nožek od firmy Ossila [22]. Finální struktura vzorku je uvedena na obrázku (*obr. 14*). Na redukci GO vrstev byly použity dvě metody. Redukce pomocí UV záření. Natištěné GO vrstvy na Ossila byly umístěny pod UV lampu na dobu 40 min. Při chemické redukci byly vzorky uloženy do Petriho misky. Byl přidán hydrazín a celý systém byl ohříván po dobu 15 minut.



Obr. 14: Struktura vzorků

3.2 Základní charakterizace

3.2.1 Optická mikroskopie

Pomocí optické mikroskopie se kontroluje struktura vrstvy po materiálovém tisku. A to především celistvost a rovnoměrnost. Využitím této metody je možno odhalit různé defekty, způsobené například různým povrchovým napětím na sklíčku. Ke kontrole tištěných vrstev byl využit optický mikroskop Nikon Eclipse 200. K pořízení mikrofotografií byl využit fotoaparát Nikon D 5000 (obr. 15).



Obr. 15 Přístroje využívané při kontrole tenkých vrstev: Nikon Eclipse 200 (vlevo) [23] a fotoaparát Nikon D 5000 (vpravo) [24]

3.2.2 UV-VIS

Je metoda, při které dochází k interakci mezi elektromagnetickým zářením a hmotou. Při UV-VIS spektroskopii se využívá ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Volné nevázané elektrony se při interakci se zářením excitují do vyšších, excitovaných hladin. Množství absorbovaného záření je pak dáno veličinou zvanou absorpční (udává tedy množství záření, jež daný systém pohltí). Výsledkem měření je absorpční spektrum, které ukazuje závislost absorbovaného elektromagnetického záření na vlnových délkách [25]. Při měření spekter byl využit spektrofotometr Varian Cary 50.

3.3 Měření stejnosměrných charakteristik

Při měření stejnosměrných charakteristik za světla byl využit solární simulátor LOT- ORIEL LS0916 s xenonovou výbojkou s osvětlením $1\,000\text{ W/m}^2$ (obr. 16)



Obr. 16 Solární simulátor LOT-ORIEL LS0916 [26]

K samotnému měření VA charakteristik byl použit elektroměr Keithley 6517B (obr. 17) společně s programem Tracer 2. Byly změřeny VA charakteristiky u vzorků 1,4 a 8 za světla i tmy. Rozsah měření byl nastaven na -1 V až 1 V po 100 krocích.



Obr. 17 Elektroměr Keithley 6517B [27]

3.4 Měření střídavých charakteristik

Při měření střídavých charakteristik, byl použit impedanční analyzátor Solatron Si 1260 (obr. 18) a pomocný modul Solatron Si 1296 Dielectric interface. K analýze vzorků byl využit program SMART. Byly proměřeny impedanční spektra vzorků 1, 4 a 8 za tmy. Počáteční a koncová frekvence byla nastavena na 10 MHz a 1 Hz, amplituda střídavého napětí byla nastavena na 10 mV a stejnosměrné přepětí na 0 V.



Obr. 18 Impedanční analyzátor Solatron Si 1260 (vlevo) [28], modul Solatron Si 1296 Dielectric interface (vpravo) [29]

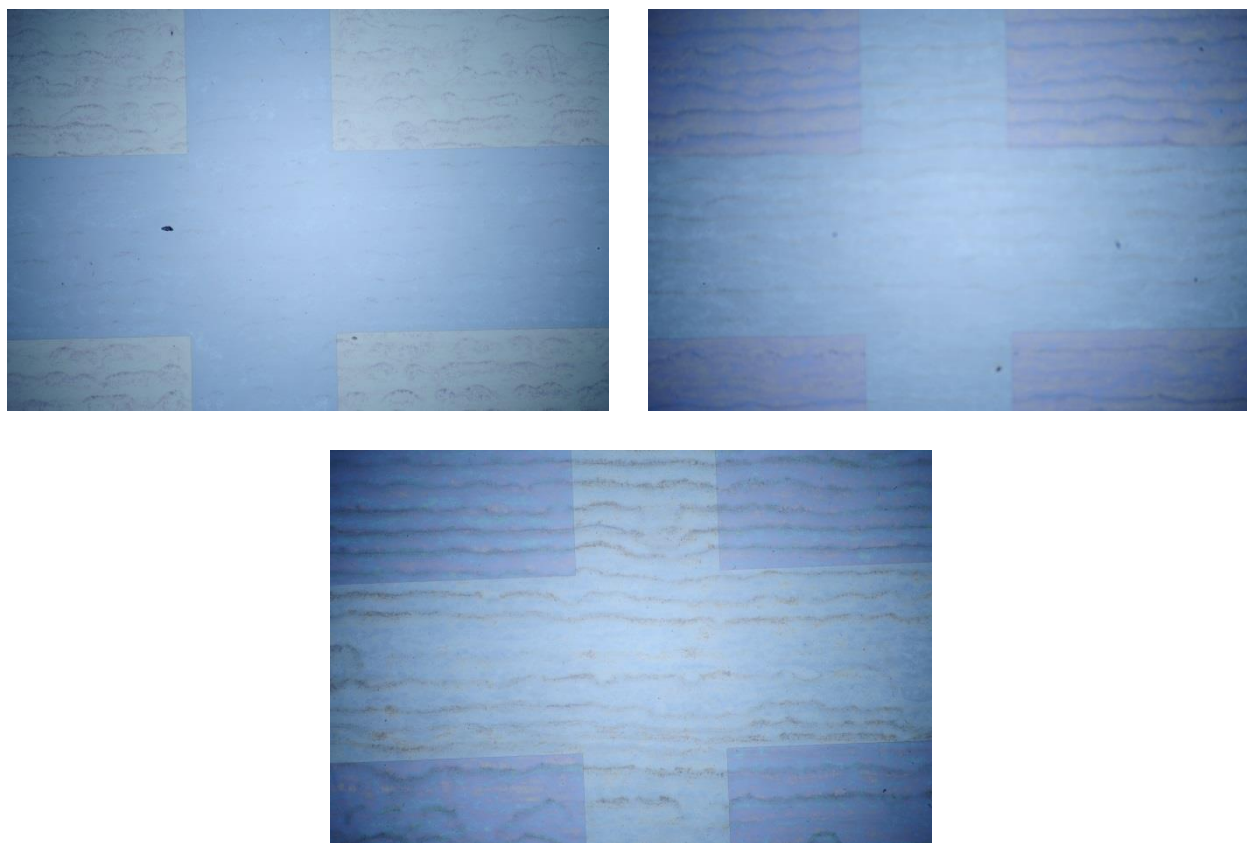
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1.1 Základní charakterizace

Byly pořízeny mikrofotografie tištěných vrstev GO (*obr. 19*), (vlevo nahoře) je snímek dvouvrstvého GO. Vpravo nahoře se nachází pětivrstvý GO. Dole uprostřed byl vyfotografován desetivrstvý GO. Mikrofotografie obsahují dvě části. První, pomyslný kříž, je vrstva vzorku na čistém skle. Na druhé části je vrstva natištěna na ITO elektrodách. U dvouvrstvého (vlevo nahoře) a pětivrstvého (vpravo nahoře) GO byly pozorovány drobné defekty (tmavé body). Tyto defekty jsou ovšem drobné a nenachází se na ITO elektrodách, tudíž nijak neovlivňují funkčnost natištěných vrstev. Tloušťky 2,5 a 10tivrstvého GO byly změřeny na profilometru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (*tabulka 2*).

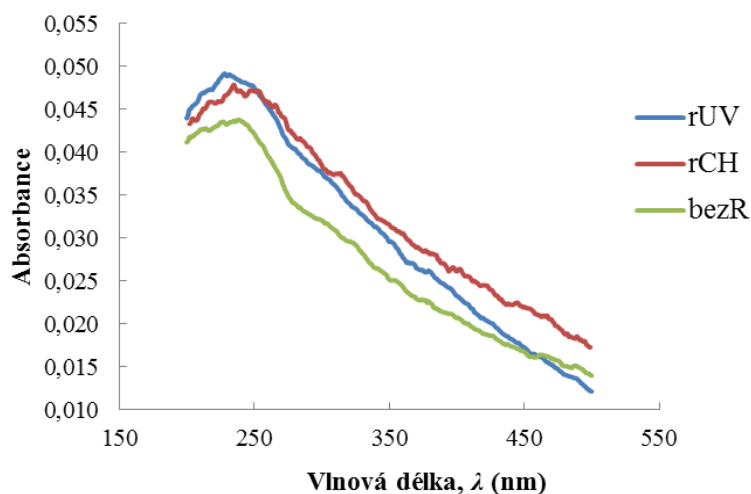
Tabulka 2 Jednotlivé tloušťky natisknutých vrstev GO

počet vrstev	tloušťka vrstvy (nm)
2	14,4
5	42,5
10	94,6

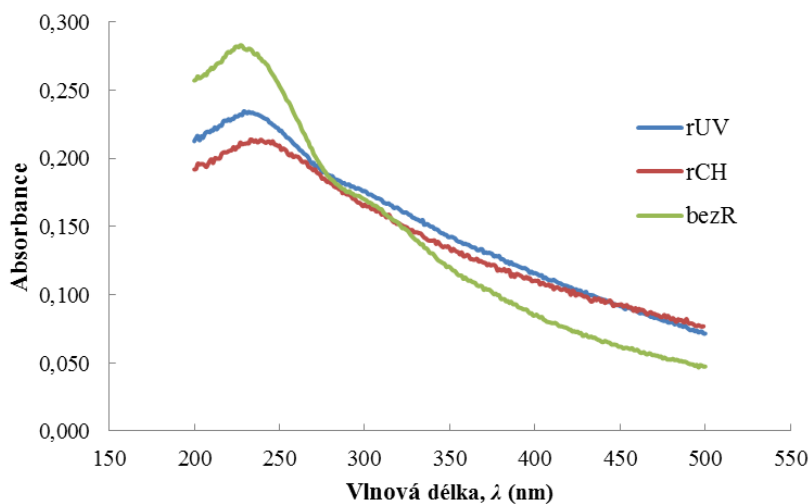


Obr. 19 Mikrofotografie natištěných vrstev. Dvouvrstvý GO (vlevo nahoře), pětivrstvý GO (vpravo nahoře) a desetivrstvý GO (dole uprostřed)

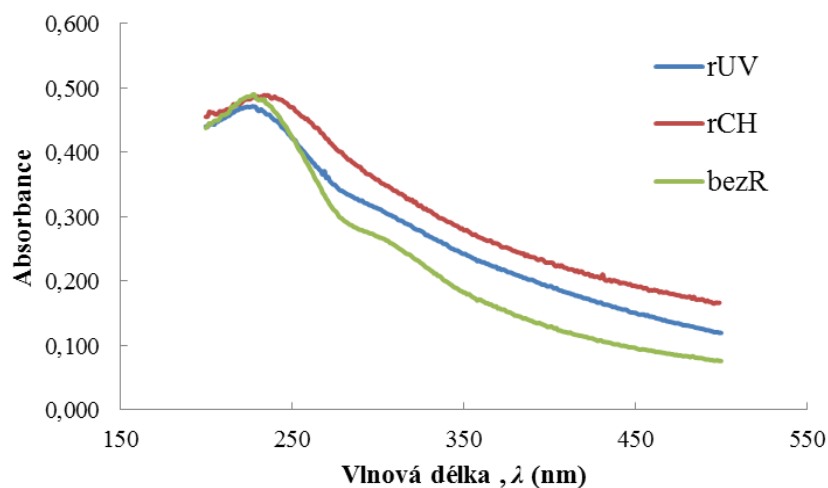
Další charakterizací tištěných vrstev GO je UV-VIS spektroskopie. Byla proměřena spektra vzorků v závislosti na počtu a vrstev a redukci. Redukce byla prováděna chemicky a pomocí UV. Z (obr. 20), (obr. 21) a (obr. 22) je patrné, že s rostoucím počtem vrstev GO došlo ke zvýšení absorbance. Absorpční maxima všech vzorků se pohybovala okolo 250 nm. Na (obr. 20) a (obr. 22) můžeme pozorovat zvýšení absorbance vlivem redukce téměř v celém rozsahu měření. Na (obr. 21) došlo po redukci ke snížení druhého absorpčního maxima při 300 nm. Vyšší hodnoty absorbance vlivem redukce UV oproti neredukovanému GO jsou pozorovány od 280 nm a vlivem chemické redukce od 330 nm.



Obr. 20 Absorpční spektrum dvouvrstvého GO



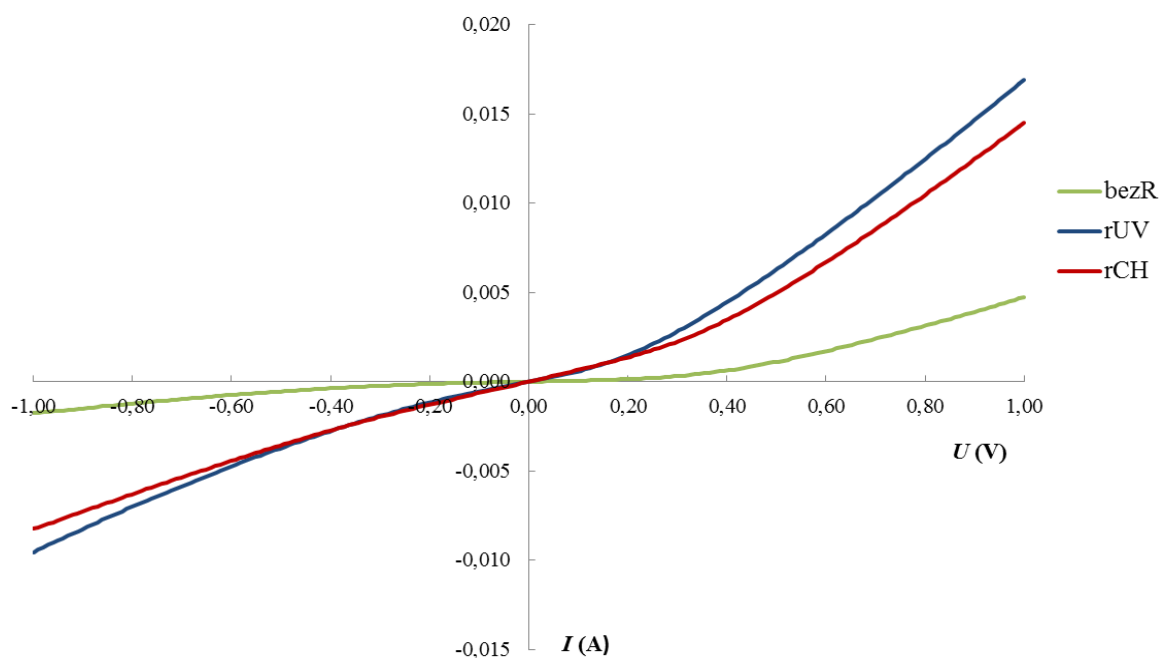
Obr. 21 Absorpční spektrum pětivrstvého GO



Obr. 22 Absorpční spektrum desetivrstvého GO

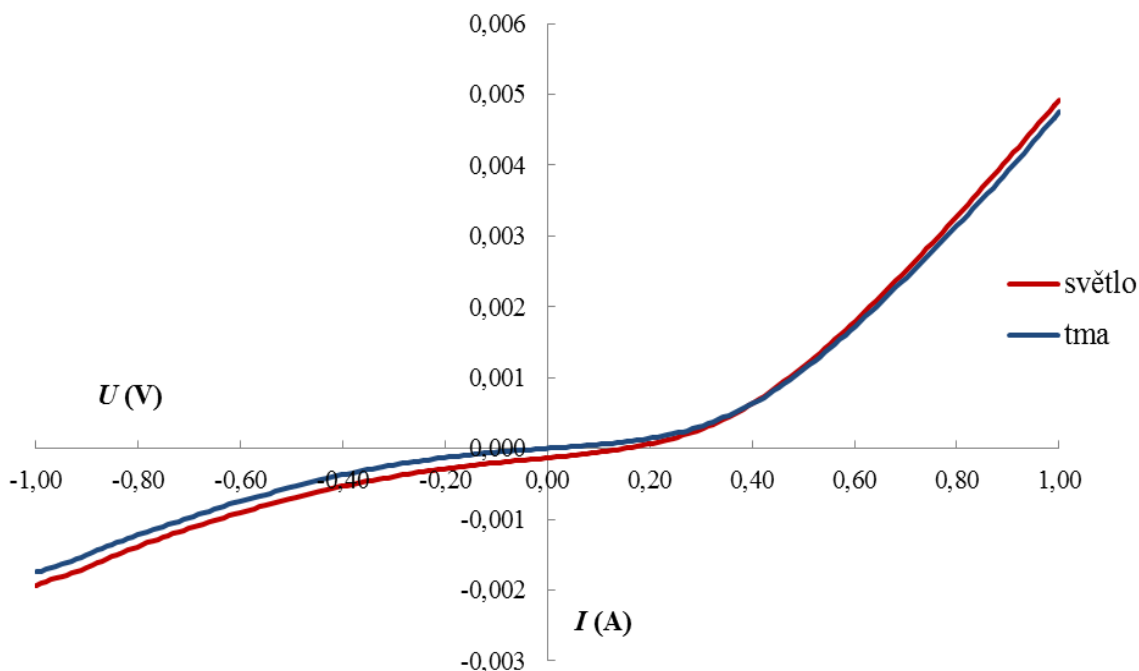
4.1.2 Měření stejnosměrných volt-ampérových charakteristik

Byly proměřeny VA charakteristiky vzorků 1, 4 a 8 za světla i tmy. Byly pozorovány změny vodivosti vzorku způsobené redukcí GO. Z (obr. 23) je patrné, že se vlivem redukce zvýšila vodivost. Nejnížší vodivost vykazuje nezredukovaný GO. Nejvyšší vodivost vykazuje GO po redukcí UV zářením.



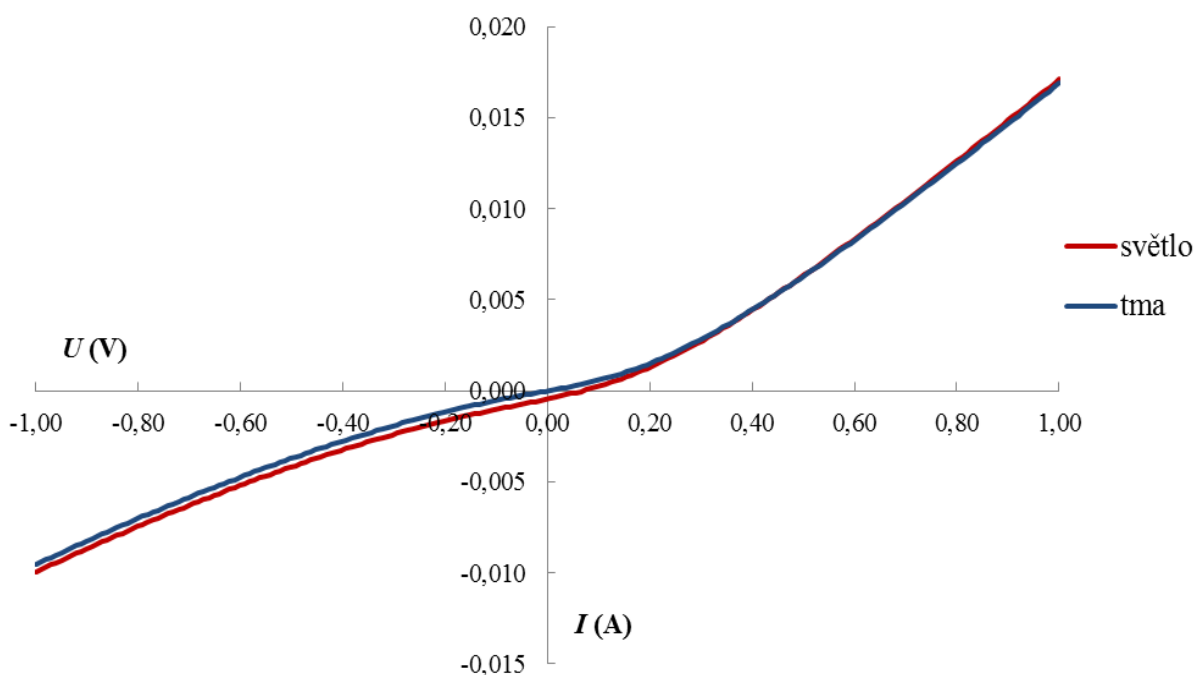
Obr. 23 VA charakteristiky vzorků 1, 4 a 8 za tmy

Na (obr. 24) pozorujeme VA charakteristiky vzorku 1 (nezredukovaný GO) za světla a tmy. Hodnota proudu za světla je nižší v oblasti (–1 až 0,2) V a vyšší v intervalu (0,5 až 1) V. Z toho vyplývá, že vzorek 1 (nezredukovaný GO) vykazuje fotovodivost.



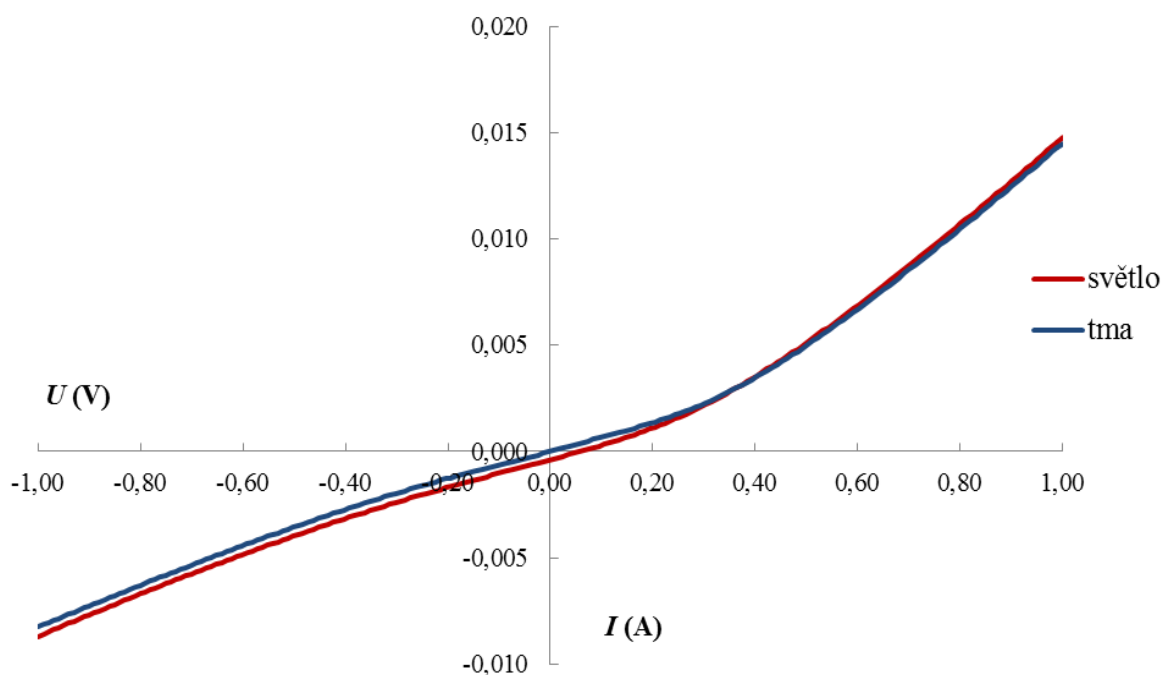
Obr. 24 VA charakteristiky vzorku 1 za světla a tmy

Na (obr. 25) jsou vykresleny VA charakteristiky vzorku 4 (GO zredukovaný pomocí UV záření) za světla a tmy. Hodnota proudu za světla je nižší v intervalu (–1 až 0,3) V, znamená to tedy, že vzorek v téhle části vykazuje fotovodivost. Porovnáním (obr. 24) a (obr. 25) zjistíme, že u (obr. 25) je v oblasti (0,5 až 1) V téměř zanedbatelný rozdíl hodnot proudů za světla a tmy.



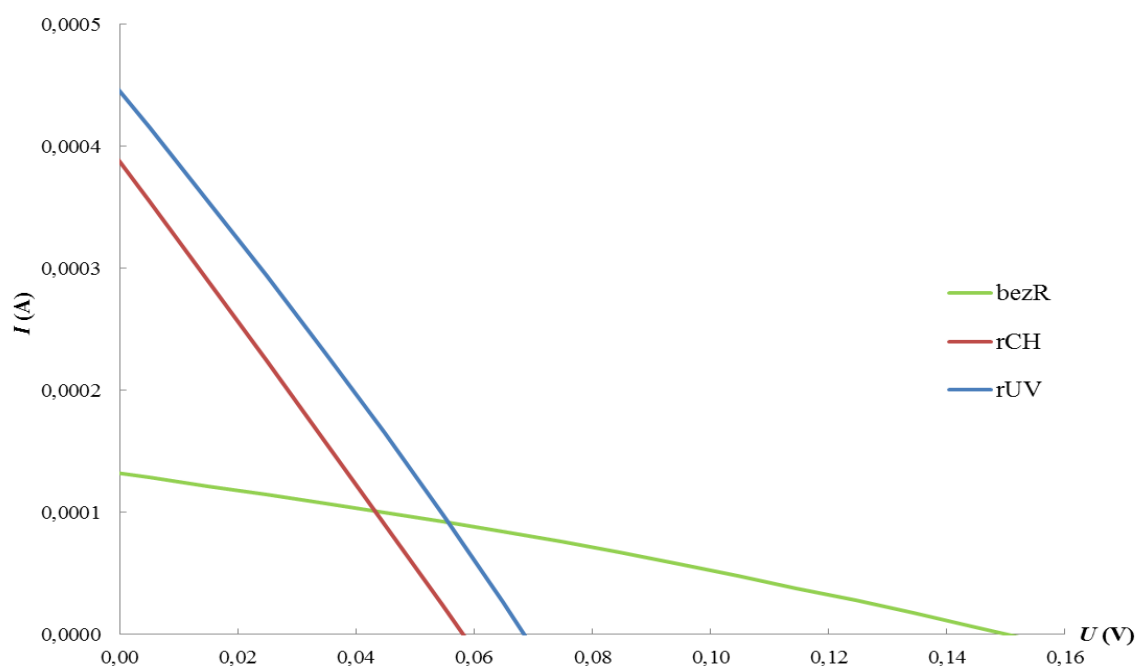
Obr. 25 VA charakteristiky vzorku 4 za světla a tmy

Na (obr. 26) pozorujeme VA charakteristiky vzorku 8 (GO po chemické redukci). Hodnota proudu za světla je nižší v oblasti $(-1 \text{ až } 0,3) \text{ V}$, znamená to tedy, že vzorek v této části vykazuje fotovodivost. Porovnáním (obr. 25) a (obr. 26) zjistíme, že u (obr. 26) lehce narostl rozdíl mezi proudem za světla a tmy v intervalu $(0,3 \text{ až } 1) \text{ V}$.



Obr. 26 VA charakteristiky vzorku 8 za světla a tmy

Na (obr. 27) můžeme vidět voltampérové charakteristiky vzorků 1, 4 a 8 za světla. Z obrázku vyplývá, že vzorek 4 (redukce GO pomocí UV záření) má největší fotovodivost a vzorek 1 (nezredukovaný GO) má fotovodivost nejmenší.

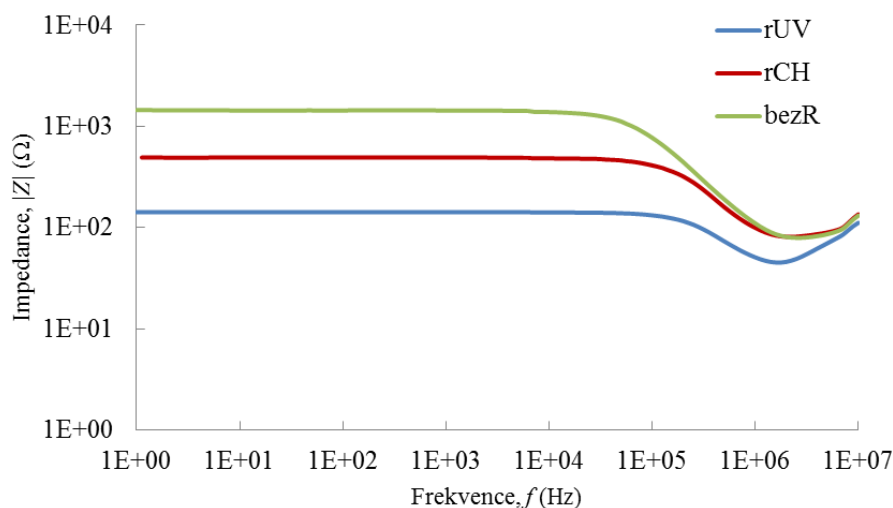


Obr. 27 VA charakteristiky za světla vzorků 1, 4 a 8 za světla ve 4. kvadrantu

4.1.3 Měření střídavých charakteristik

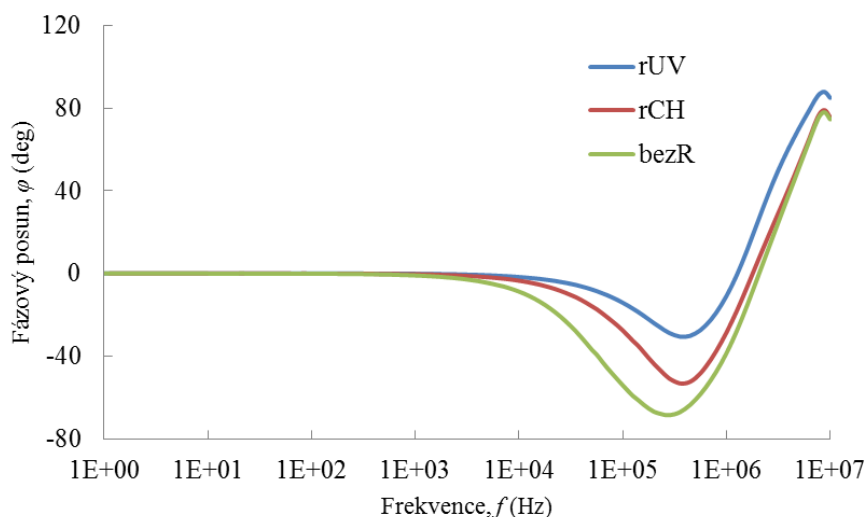
V rámci charakterizace byly vzorky studovány i pomocí dielektrické spektroskopie. Byla postupně proměřena impedanční spektra vzorků 1, 4 a 8. Do grafu byly vyneseny závislosti impedance a fázového posunu na frekvenci střídavého proudu. Dále závislosti kapacity na konduktanci a na závěr závislosti časových konstant na frekvenci střídavého proudu.

Na (obr. 28) jsou vyobrazeny závislosti impedance na frekvenci střídavého proudu. Z obrázku je patrné, že nejvyšší impedanci vykazoval vzorek 1 (GO bez redukce) a nejnižší vzorek 4 (GO po redukci UV zářením).



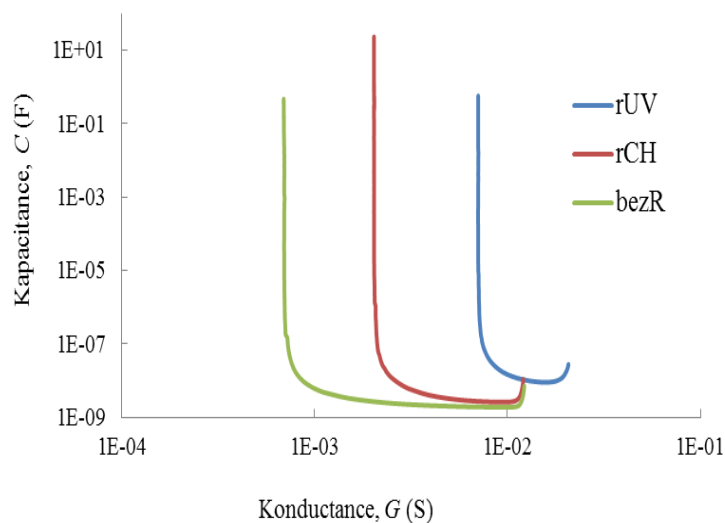
Obr. 28 Závislosti impedance na frekvenci střídavého proudu vzorků 1, 4 a 8

Na (obr. 29) pozorujeme závislosti fázového posunu na frekvenci střídavého proudu. Z obrázku vyplývá, že vzorky 1, 4 a 8 vykazují v nižších frekvencích ohmický charakter (nulový fázový posun) a ve vyšších frekvencích charakter kapacitní, neboť fázový posun nabývá záporných hodnot (ideální kapacitance má fázi -90°). Největší fázový posun je pozorován u vzorku 1 (GO bez redukce) a nejnižší u vzorku 4 (GO po redukci UV zářením). Ve vysokých frekvencích (1 MHz až 10 MHz) se vychyluje fázový posun do kladných hodnot. Výchylka je způsobena indukčností přístroje.

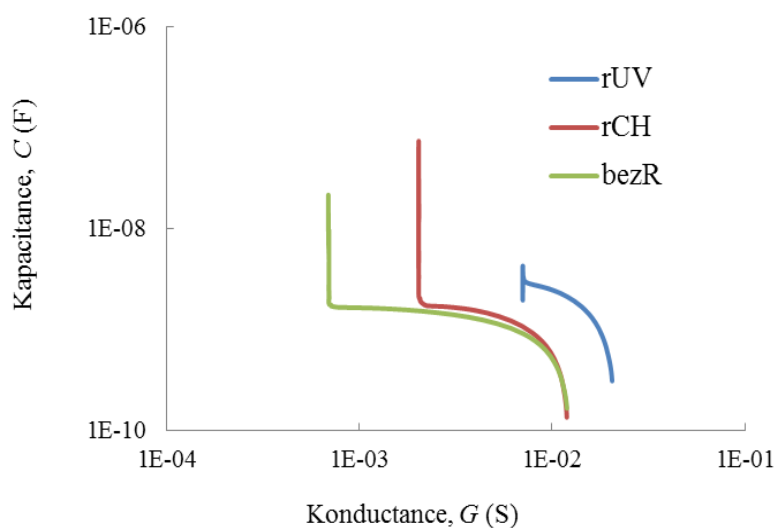


Obr. 29 Závislosti fázového posunu na frekvenci střídavého proudu vzorků 1, 4 a 8

Na (obr. 30) a (obr. 31) jsou vyneseny závislosti sériové a paralelní kapacitance na konduktanci. Z obrázků je patrné, že vzorky 1, 4 a 8 vykazují dva odpory R_s (sériový) a R_p (paralelní) a jednu kapacitu C . Hodnoty jednotlivých veličin jsou uvedeny v tabulce (tabulka 3).



Obr. 30 Závislost sériové kapacitance na konduktanci u vzorků 1, 4 a 8

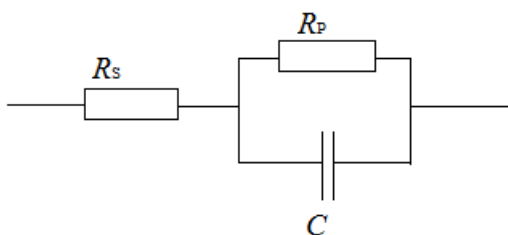


Obr. 31 Závislost paralelní kapacitance na konduktanci u vzorků 1, 4 a 8

Tabulka 3 Odečtené hodnoty odporů a kapacity

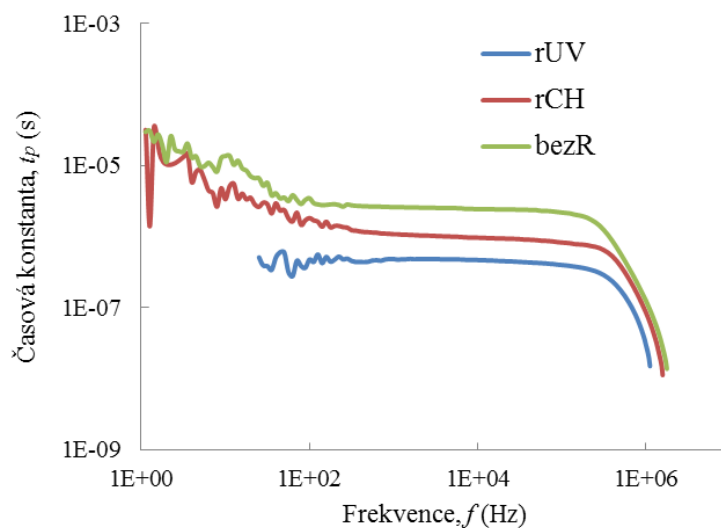
vzorek	$R_s(\Omega)$	C_1 (nF)	$R_p(\Omega)$
bezR	80	2	1043
rCH	80	3	491
rUV	48	9	142

Pro data z (obr. 30) a (obr. 31) můžeme sestavit model popisující studovaný materiál. Model se skládá ze dvou rezistorů vykazující sériový odpor R_S , paralelní odpor R_P a kondenzátoru o kapacitě C . Struktura modelu je zobrazena na (obr. 32).



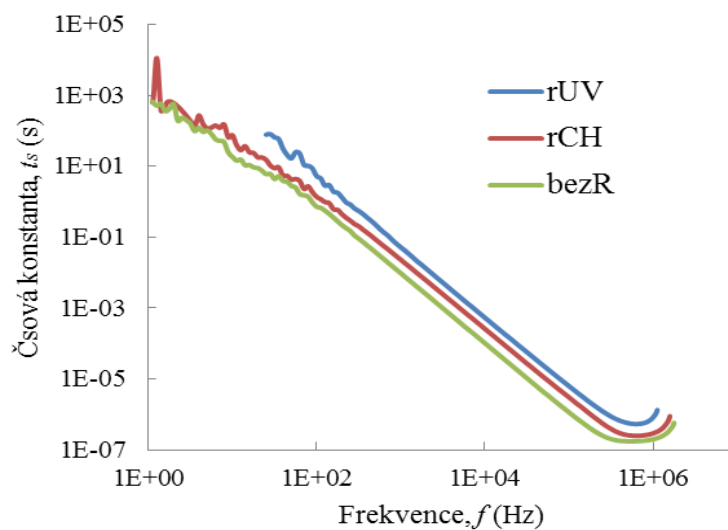
Obr. 32 Sestavený model skládající se ze dvou rezistorů a kondenzátoru

Na (obr. 33) jsou vyneseny závislosti paralelní časové konstanty vzorků 1, 4 a 8 na frekvenci střídavého proudu. Paralelní časová konstanta udává dobu života excitovaných elektronů. Z (obr. 33) je patrné, že největší dobu života měly elektrony vzorku 1 (nezredukovaný GO) a nejmenší vzorku 4 (GO zredukovaný pomocí UV).



Obr. 33 Závislost paralelní časové konstanty na frekvenci střídavého proudu u vzorků 1, 4 a 8

Na (obr. 34) jsou vyneseny závislosti sériové časové konstanty vzorků 1, 4 a 8 na frekvenci střídavého proudu. Sériová časová konstanta udává dobu průchodu elektronů vzorkem. Z (obr. 34) je patrné, že nejkratší tranzitní čas má vzorek 4 (GO po redukci UV zářením) a nejdelší vzorek 1 (nezredukovaný GO). Konec křivky je zkroucen indukčností přístroje.



Obr. 34 Závislost sériové časové konstanty na frekvenci střídavého proudu u vzorků 1, 4 a 8

5 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na studium tištěných tenkých vrstev grafénu a jeho aplikace ve fotovoltaice. V teoretické části práce bylo pojednáno o metodách přípravy grafénu. Byly zmíněny elektrické vlastnosti tohoto materiálu. Dále byly uvedeny vztahy definující dielektrické vlastnosti solárních článků. Na závěr rešerše byly nastíněny různé metody přípravy tenkých vrstev.

V experimentální části byly porovnány mikrofotografie vzorků různých tloušťek. Dále byla vyhodnocena UV-VIS spektra, VA charakteristiky a impedanční spektra vzorků. Byl zkoumán vliv redukce grafén oxidu na elektrické, dielektrické a optické vlastnosti. Redukce byla provedena chemicky a pomocí UV záření. Z UV-VIS spekter vyplynulo, že po redukcí došlo k navýšení množství absorbovaného záření. Po vyhodnocení volt-ampérových charakteristik za tmy bylo zjištěno, že redukce má vliv na vodivost vzorků (*obr. 23*). Nejvyšší vodivost vykazoval vzorek zredukovaný pomocí UV záření, nižší vodivost vzorek zredukovaný chemicky a nejnižší vzorek nezredukovaný. Z vyhodnocení VA charakteristik za světla vyplývá, že největší fotovodivost má vzorek 4 (GO po redukcí UV záření) a nejmenší vzorek 1 (GO bez redukce), (*obr. 27*). Dále byla vyhodnocena impedanční spektra. Ta potvrzují výsledky VA charakteristik. Vzorek zredukovaný UV zářením vykazoval oproti ostatním nejnižší impedanci (*obr. 28*) a nejmenší fázový posun (*obr. 29*). Dále měl nejkratší životnost excitovaných elektronů (*obr. 33*) a nejkratší čas průchodu elektronů skrze vzorek (*obr. 34*).

Z uvedených výsledků tedy můžeme vyvodit, že redukce grafén oxidu zlepšuje jeho optoelektrické vlastnosti a že redukce pomocí UV záření je účinnější než redukce chemická.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] TUČEK, J., K. CH. KEMP, K. S. KIM a R. ZBOŘIL. *Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications*. ACS Nano. 2014-08-26, vol. 8, issue 8, s. 7571-7612. DOI: 10.1021/nn501836x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn501836x>
- [2] HAVRÁNEK, M. *Zajímavé vlastnosti uhlíku*. 2008, č. 8. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2008_08_mat.php
- [3] HAVRÁNEK, M. *Grafén-materiál, kde elektrony ztrácejí hmotnost*. 2009, č. 26. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2009_26_gra.php
- [4] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, vol. 83, issue 3, s. 837-849 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>
- [5] MARCANO, Daniela C., Dmitry V. KOSYNKIN, Jacob M. BERLIN, Alexander SINITSKII, Zhengzong SUN, Alexander SLESAREV, Lawrence B. ALEMANY, Wei LU a James M. TOUR. *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano [online]. 2010, 4(8): 4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006368>
- [6] GEIM, A. K., a P. KIM. *Carbon Wonderland*. *Scientific American*. 2008, vol. 298, issue 4, s. 90-97. DOI: 10.1038/scientificamerican0408-90. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/scientificamerican0408-90>
- [7] SUKANG S. B. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene _lms for transparent electrodes*. *Nature nanotechnology* 5(8):574-578, 2010
- [8] KEUN Soo Kim, YUE Zhao, HOUK Jang, SANG Yoon Lee, JONG Min Kim, KWANG S. Kim, JONG-HYUN Ahn, PHILIP Kim, JAE-YOUNG Choi, and BYUNG Hee Hong. *Large-scale pattern growth of graphene _lms for stretch-able transparent electrodes*. *Nature*, 457(7230):706-710, 02/05 2009.
- [9] PhiPham, Arend van der Zande, Xiaodong Xu, and Paul McEuen. *Chemical vapor deposition growth of graphene*, 2009. Cornell CNS REU Presentation.
- [10] WANG, Kai. *Laser Based Fabrication of Graphene*. *Advances in Graphene Science*. InTech, 2013. DOI: 10.5772/55821. ISBN 978-953-51-1182-5. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/laser-based-fabrication-of-graphene>
- [11] ED. BY SERGEY MIKHAILOV. *Physics and applications of graphene*. 1. publ. Rijeka: InTech, 2011. ISBN 978-953-3072-173.
- [12] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. *The electronic properties of graphene*. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, vol. 81, issue 1, s. 109-162 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [13] Agilent impedance Measurement Handbook [online]. 2014, poslední revise 10. 9. 2013 [cit. 17. 4. 2014]. Dostupné z: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf>

- [14] PARK, Joonhyung, Sangwoon LEE a Hong H. LEE. *High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting*: Lecture Notes from the 2nd ERCOFTAC Summer school held in Stockholm, 10-16 June, 1998. *Organic Electronics* [online]. 2006, **7**(5): 256-260 [cit. 2015-10-25]. DOI: 10.1016/j.orgel.2006.03.008. ISSN 1566-1199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119906000516>
- [15] CHANG, Hao, Pengyue WANG, Haidong LI, Jidong ZHANG a Donghang YAN. *Solvent vapor assisted spin-coating: A simple method to directly achieve high mobility from P3HT based thin film transistors*. *Synthetic Metals* [online]. 2013, **184**(5): 1-4 [cit. 2015-10-25]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.09.031. ISSN 0379-6779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677913004530>
- [16] KIM, Kukjoo, Sungil AHN a KyungCheol CHOI. *Direct fabrication of copper patterns by reactive inkjet printing*: Lecture Notes from the 2nd ERCOFTAC Summer school held in Stockholm, 10-16 June, 1998. *Current Applied Physics* [online]. 2013, **13**(9): 1870-1873 [cit. 2015-10-25]. DOI: 10.1016/j.cap.2013.07.021. ISSN 1567-1739. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173913002861>
- [17] BINDA, M. *Deposition and patterning techniques for Organic Semiconductors*. *Politecnico di Milano: Organic Electronics – principles, devices and applications* [online]. 2011, s. 25, 2013 [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://home.deib.polimi.it/sampietr/ESO/OK-06-Binda-DepTechniques.pdf>
- [18] BERNI, A, M MENNIG a H SCHMIDT. *DOCTOR BLADE*. *Sci Dok: Universität des Saarlandes* [online]. s. 4 [cit. 2014-08-26]. Dostupné z: <http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2011/3076/pdf/sm200405.pdf>
- [19] ESRA, L a M LIU. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science* [online]. 2007, **52**(1): 1-61 [cit. 2015-10-25]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001. ISSN 0079-6425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642506000387>
- [20] IVANOV, N., V. PAPERNY, A. RZHECHITSKY, A. LOPATIN, B. KIM CHUL a B. KIM MUN. *Fabrication of a new type of optical medium with metallic nanolayers by ion implantation technique and vacuum evaporation*. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, **201**(19-20): 8263-8266 [cit. 2015-10-25]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.147. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789720700271X>
- [21] Related products. Danubia Nanotech [online]. Bratislava, 2015 [cit. 2016-05-16]. Dostupné z: <http://www.danubiananotech.com/product/graphene-oxide-water-dispersion/>
- [22] OLED and OPV components and substrate systems for fabrication including ITO substrates and evaporation masks [online]. 2014, [cit. 25. 2. 2014]. Dostupné z: http://www.ossila.com/oled_opv_ofet_catalogue3/OLED_OPV_Substrates/OLED_OPV_substrates_equipment.php
- [23] Instruments Products | Bioscience: ECLIPSE E200 [online]. 2014, [cit. 23. 4. 2014]. Dostupné z: <http://nikon.com/products/instruments/lineup/bioscience/biologicalmicroscopes/upright/e200/index.htm>

- [24] Nikon Europe B.V. - Starší; *produkty - Digital Cameras* - 2012 - D5000 – Digital Cameras, D-SLR, COOLPIX, NIKKOR Lenses [online]. 2014, [cit. 21. 4. 2014]. Dostupné z: http://www.nikon.cz/cs_CZ/product/discontinued/digitalcameras/2012/d5000
- [25] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. *UV-VIS spectroscopy and its applications*. 1st ed. Berlin: Springer, 1992, ix, 244 s. Springer laboratory. ISBN 978-3-642-77479-9.
- [26] Light sources for solarsimulation [online]. 2014, [cit. 21. 4. 2014]. Dostupné z: <http://www.keithley.com/data?asset=51992>
- [27] Electrometer /High Resistance Meter [online]. 2014, [cit. 22. 4. 2014]. Dostupné z: http://www.lot-oriel.com/files/downloads/lightsources/eu/sunsimulation/LQ_Solar_simulator_eu.pdf
- [28] 1260 Impedance/gain-phase Analyzer [online]. 2014, [cit. 21. 4. 2014]. Dostupné z: <http://www.solartronanalytical.com/download/Model-1260A.pdf>
- [29] 1296 Dielectric Interface [online]. 2014, [cit. 21. 4. 2014]. Dostupné z: <http://www.solartronanalytical.com/download/Model-1296A-Dielectric-Interface-System.pdf>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	ampér, jednotka proudu
Al	chemická značka pro hliník
bezR	nezredukována forma
C	elektrická kapacita kondenzátoru
f	frekvence střídavého proudu
G	konduktance
GO	grafén oxid
ITO	směsný oxidu india a cínu
j	imaginární jednotka
L	indukčnost cívky
nm	nanometr, jednotka délky
PCBM	1-[3-(metoxykarbonyl)propyl]-1-fenyl-[6,6]C61
rCH	chemická redukce
rUV	redukce pomocí UV záření
R	rezistance
UV záření	ultrafialové záření
VA	volt-ampérová charakteristika
X	reaktance
X_C	kapacitance
X_L	induktance
φ	fázový posun
ω	fázová rychlost